

氧化钇稳定立方氧化锆晶体中空位 和杂质的电子结构

邱元武 张波

同济大学 Pohl 研究所, 上海 200092

刘建成

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

1992 年 9 月 7 日收到; 1992 年 11 月 11 日收到修改稿

用分离变量(DV)-X_a方法计算了氧化钇稳定立方氧化锆晶体中空位和二价和三价钴杂质离子的电子结构. 用各种簇模拟氧空位的不同组态和钴离子的不同配位. 报道了各种簇的单电子本征值和电荷分布. 用过渡态计算获得光学跃迁的能量, 并与实验数据进行了比较. 讨论了组分和热处理对晶体吸收光谱的影响.

PACC: 7110; 3120H; 7170C; 7155

一、引 言

氧化钇稳定立方氧化锆(YSE)晶体 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 具有折射率高、色散强、硬度高和物化性能稳定等特点. 它在高温结构材料、高温和常温光学元件、氧敏元件、激光基质等方面都有应用.

YSZ 的光学性质已成为人们关注的研究课题^[1]. Aleksandrov 等人^[2]研究了组分和热处理对未掺杂和掺钴 YSZ 吸收光谱的影响, 发现吸收光谱随真空退火和不同的氧化钇浓度而变化. 作者将这种变化归结为下列原因: (1) 真空退火导致缺氧, 使晶体中产生剩余电子; 另一方面, Y^{3+} 取代 Zr^{4+} 形成的氧空位和很易改变价性的钴离子作为电子陷阱. 剩余电子填充了氧空位和钴离子在带隙中的局域态, 同时 Co^{3+} 离子通过电荷转移还原为 Co^{2+} 离子, 于是从价带到这些局域态的光学跃迁成为不可能, 从而使吸收光谱变化. (2) Co^{3+} 离子的浓度和氧空位的浓度都随氧化钇的浓度增大而增大, 于是具有较低配位数的 Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子的光学跃迁增强, 从而使吸收光谱变化.

本文的目的是为上述的讨论提供理论依据. 为此, 用分离变量(DV)-X_a方法^[3]计算簇 $(VoO_6Zr_4)^{6+}$, $(VoO_6Zr_4)^{5+}$ 和 $(VoO_6Zr_4)^{4+}$ 以分别模拟 ZrO_2 晶体中二价、一价和中性的氧空位 (Vo^{2+} , Vo^+ 和 Vo), 簇 $(CoO_6)^{10-}$, $(CoO_6)^{9-}$, $(CoO_4)^{6-}$ 和 $(CoO_4)^{5-}$ 以分别模拟 ZrO_2 晶体中六配位和四配位的 Zr^{4+} 格位中的 Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子. 将这些簇的单电子本征值与簇 $(ZrO_6)^{12-}$ 的单电子本征值比较, 就可以知道局域态在 ZrO_2 晶体的 $O2p-Zr4d$ 带隙中的位置. 用 Slater 的过渡态理论^[4]可以计算得到光学跃迁能量, 以与实验比较.

二、计算方法

YSZ 属于萤石结构, 晶体的分子式可以表示为 RX_2 , 其中 R 代表阳离子, X 代表阴离

子. 每个 R 被 8 个等价的相邻 X 包围, 形成立方体的角, R 则在立方体的中心. 每个 X 被 4 个等价的 R 的 4 面体包围. R 的格位对称性为 O_h , 而 X 的格位对称性为 T_d . 晶格参数 a 与 Y_2O_3 的浓度有关, 当 Y_2O_3 的浓度为 12mol% 时, $a=0.514\text{nm}$ ^[5].

计算的簇为 $(ZrO_8)^{12-}$, $(VoO_6Zr_4)^{6+}$, $(VoO_6Zr_4)^{5+}$, $(VoO_6Zr_4)^{4+}$, $(CoO_6)^{10-}$, $(CoO_6)^{9-}$, $(CoO_4)^{6-}$ 和 $(CoO_4)^{5-}$. $(ZrO_8)^{12-}$ 代表未掺杂 YSZ 中 Zr^{4+} 离子, 它由 1 个中心 Zr^{4+} 离子和 8 个相邻 O^{2-} 离子组成, Zr^{4+} 离子的格位对称性为 O_h . $(VoO_6Zr_4)^{6+}$, $(VoO_6Zr_4)^{5+}$ 和 $(VoO_6Zr_4)^{4+}$ 分别代表未掺杂 YSZ 中的氧空位 Vo^{2+} , Vo^+ 和 Vo , 每个簇由 1 个中心 O^{2-} 空位, 6 个相邻 O^{2-} 离子和 4 个最近邻 Zr^{4+} 离子组成, O^{2-} 空位的格位对称性为 T_d . 这模型与 Choi 和 Takeuchi^[6] 所用的相似, 氧空位作为氮原子处理. $(CoO_6)^{10-}$ 和 $(CoO_6)^{9-}$ 分别代表 YSZ 中 6 配位的 Zr^{4+} 格位中的 Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子, 每个簇由 1 个中心 Co^{2+} 或 Co^{3+} 离子和相邻 O^{2-} 离子中的 6 个组成, 中心离子的格位对称性为 D_{3d} . $(CoO_4)^{6-}$ 和 $(CoO_4)^{5-}$ 分别代表 YSZ 中 4 配位的 Zr^{4+} 格位中的 Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子, 每个簇由 1 个中心 Co^{2+} 或 Co^{3+} 离子和相邻 O^{2-} 离子中的 4 个组成, 中心离子的格位对称性为 T_d .

DV-X_α 方法已成功地用于计算晶体中过渡金属的电子结构^[7,8]. 本文中用以获得原子轨道的交换参数 α 由 Schwarz^[9] 给出, 而 $\alpha=0.70$ 用于簇的计算. 基组包括下列原子轨道: O 的 1s-2p, Co 的 1s-4s, Zr 的 1s-5s 对于 $(ZrO_8)^{12-}$ 和 Zr 的 1s-4p 对于 (VoO_6Zr_4) . 采用了冻结芯模型, 下列原子轨道被冻结: O 的 1s, Co 的 1s-3p, Zr 的 1s-4s 对于 $(ZrO_8)^{12-}$ 和 Zr 的 1s-4p 对于 (VoO_6Zr_4) , 离散点取为 1800. 计算中用了自洽电荷近似和 Mulliken 布居分析^[10]. 对于 Zr^{4+} , Vo^{2+} , Vo^+ 和 Vo 用自旋非极化计算, 而对于 Co^{2+} 和 Co^{3+} 用自旋极化计算. 考虑了簇周围 8 个单胞中离子在势场中的作用. 全部计算在同济大学 Siemens7.570-C 机上完成.

三、单电子本征值与电荷分布

表 1 列出 $(ZrO_8)^{12-}$ 的 Zr4d 和 O2p 态的单电子本征值与电荷分布. 填满的价态 ($2a_{1g} - 1e_g$) 大多由氧 2p 态组成, 而 2 个较高的空态 $2e_g$ 和 $4t_{2g}$ 主要源于 Zr4d 态. d 态的晶场分裂为 2.21eV 和 O2p 带宽为 3.43eV. 根据 Mulliken 布居分析, 阳离子上的等效电荷为 +3.13, 负离子上为 -1.89. 我们的结果与 Morinaga 等人^[11] 报道的结果一致.

图 1 和图 2 分别表示与 Zr4d, Vo1s, Vo2s 和 O2p 态有关的, 和与 Co3d 和 O2p 态有关的基态单电子本征值. 选择 Zr^{4+} 的 O2p 的 e_g 态为零能量参考能级 [价带 (VB)], 而 Zr^{4+} 的 Zr4d 的 e_g 态为导带边 (CB). 对于其他簇, 选择 e (空位中心), $a_{2u} \downarrow$ (8 面体中心) 和 $t_1 \downarrow$ (4 面体中心) 为 vb 能级, 这些能级具有纯的氧特性, 而与中心离子的性质无关. 自旋向上和向下态间的自旋分裂很小, 使得可以任意选择自旋向下的能级作为 VB 顶的参考.

如图 1 所示, 中性和一价氧空位的 1s-Vo 的 $3a_1$ 和 Vo2s 的 $4a_1$ 态相对于二价氧空位的 $3a_1$ 和 $4a_1$ 态被推向下, 结果前者的 $3a_1$ 态进入价带内, 而在带隙内出现新的空的局域态 ($4a_1$). O2p 的 a_1 态混有 20% 的 Vo1s 和 2sVo 态, O2p 的 e 和 t_2 态具有几乎完全的 O2p 特性, 而 t_1 态具有完全的 O2p 特性.

表 1 $(\text{ZrO}_8)^{12-}$ 的单电子本征值(eV)⁻¹与电荷分布/(%)

态	本征值	Zr4p	Zr4d	Zr5s	O2s	O2p
3a _{1g}	10.2	0.0	0.0	68.5	10.1	21.4
4t _{2g}	9.43	0.0	78.7	0.0	3.69	17.6
2e _g	7.22	0.0	94.5	0.0	0.0	5.49
1e _u	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100
1t _{1g}	-0.386	0.0	0.0	0.0	0.0	100
2a _{2u}	-0.742	0.0	0.0	0.0	4.94	95.1
4t _{1u}	-0.866	1.16	0.0	0.0	2.09	96.7
3t _{2g}	-0.954	0.0	1.02	0.0	2.25	96.7
3t _{1u}	-2.41	5.29	0.0	0.0	0.24	94.4
1t _{2u}	-2.55	0.0	0.0	0.0	0.0	100
2t _{2g}	-3.10	0.0	5.57	0.0	0.15	94.0
1e _g	-3.34	0.0	2.04	0.0	0.0	98.0
2a _{1g}	-3.43	0.0	0.0	0.47	0.06	99.5

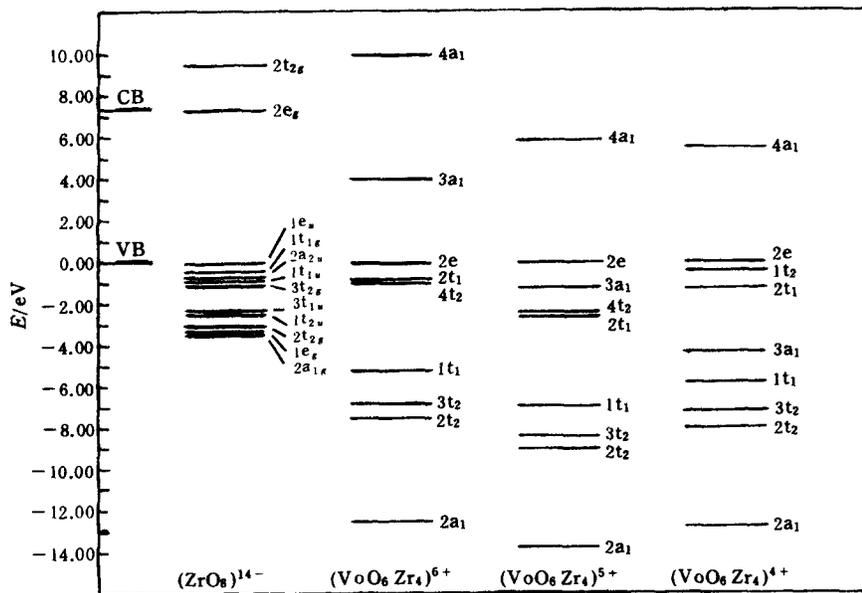
图 1 $(\text{ZrO}_8)^{12-}$, $(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{6+}$, $(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{5+}$ 和 $(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{4+}$ 的单电子本征值

图 2 清楚地表示 d ϵ 和 $\alpha\gamma$ 态的晶场和自旋分裂. Co^{3+} 离子的 $\text{Co}3d$ 态相对于 Co^{2+} 离子的 $\text{Co}3d$ 态被推向下, 结果有些态甚至进入了价带. 价带的宽度随钴离子的标称电离度增大而增大. 在 $(\text{CoO}_6)^{10-}$ 和 $(\text{CoO}_6)^{9-}$ 的情形中, $\text{O}2p$ 的 a_{1g} 态与 $\text{Co}3d$ 和 $4s\text{Co}$ 态相混, $\text{O}2p$ 的 e_g 态与 $\text{Co}3d$ 态相混, 而 $\text{O}2p$ 的 e_g 态与 $\text{Co}3d$ 态相混. $\text{O}2p$ 的 a_{2u} 和 e_u 态具有几乎完全的 $\text{O}2p$ 特性, 而 $\text{O}2p$ 的 a_{2g} 态具有完全的 $\text{O}2p$ 特性. 在 $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CoO}_4)^{5-}$ 的情形中, $\text{O}2p$ 的 a_1 态与 $\text{Co}4s$ 态相混. $\text{O}2p$ 的 e 和 t_2 态与 $\text{Co}3d$ 态相混, 而 $\text{O}2p$ 的 t_1 态具有完全的 $\text{O}2p$ 特性.

表 2 列出 $(\text{CoO}_6)^{10-}$, $(\text{CoO}_6)^{9-}$, $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CoO}_4)^{5-}$ 的 $\text{Co}3d$ 态的单电子本征值与电荷分布. 表 3 列出电离度, 电离度是从阳离子格位处的电荷估算得到的, 当阳离子完全离化时, 电离度是 100%. 如表 2 中所示, 随着 Co 离子的标称电离度增大, 能级向价带下

移,使 Co3d 态更多地与 O2p 态相混. 这反映了共价键的增强. 这结论也可以从表 3 得出, 因为随着标称由高度增大, 电离度减小.

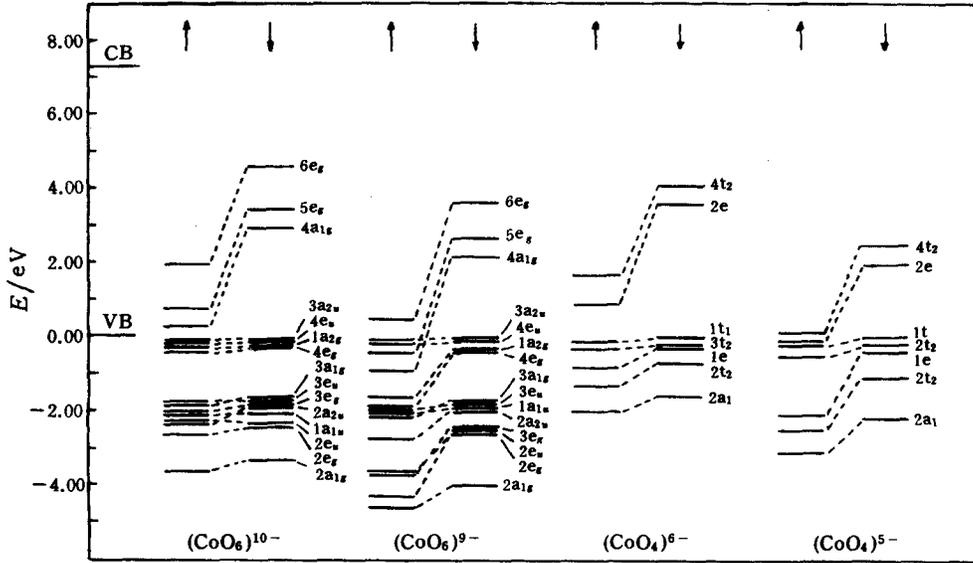


图 2 $(\text{CoO}_6)^{10-}$, $(\text{CoO}_6)^{9-}$, $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CoO}_4)^{5-}$ 的单电子本征值

表 2 $(\text{CoO}_6)^{10-}$, $(\text{CoO}_6)^{9-}$, $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CoO}_4)^{5-}$ 的单电子本征值(eV)⁻¹与电荷分布/(%)

簇	态	本征值	Co3d	Co4s	O2s	O2p
$(\text{CoO}_6)^{10-}$	$6e_g \downarrow$	4.74	86.2	0.0	1.63	12.2
	$5e_g \downarrow$	3.53	96.4	0.0	0.12	3.52
	$4a_{1g} \downarrow$	3.06	95.3	3.02	0.0	1.69
	$6e_g \uparrow$	2.04	67.9	0.0	2.82	29.3
	$5e_g \uparrow$	0.781	90.1	0.0	0.13	9.79
	$4a_{1g} \uparrow$	0.274	88.9	2.30	0.0	8.85
$(\text{CoO}_6)^{9-}$	$6e_g \downarrow$	3.58	74.7	0.0	1.67	23.7
	$5e_g \downarrow$	2.67	91.9	0.0	0.10	7.96
	$4a_{1g} \downarrow$	2.25	91.9	2.07	0.0	6.04
	$6e_g \uparrow$	0.499	21.3	0.0	3.25	75.5
	$5e_g \uparrow$	-0.427	16.4	0.0	0.07	83.5
	$4a_{1g} \uparrow$	-0.928	6.86	0.05	0.06	93.0
$(\text{CoO}_4)^{6-}$	$4t_2 \downarrow$	4.12	87.1	0.0	0.53	12.4
	$2e \downarrow$	3.62	95.0	0.0	0.0	4.99
	$4t_2 \uparrow$	1.68	60.6	0.0	0.59	38.8
	$2e \uparrow$	0.89	67.2	0.0	0.0	32.8
$(\text{CoO}_4)^{5-}$	$4t_2 \downarrow$	2.51	78.0	0.0	0.26	21.7
	$2e \downarrow$	1.92	87.9	0.0	0.0	12.1
	$4t_2 \uparrow$	0.178	21.8	0.0	0.05	78.2
	$2e \uparrow$	-0.154	9.33	0.0	0.0	90.7

表 3 $(\text{CoO}_6)^{10-}$, $(\text{CoO}_6)^{9-}$, $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CoO}_4)^{5-}$ 的电离度

	$(\text{CoO}_6)^{10-}$	$(\text{CoO}_6)^{9-}$	$(\text{CoO}_4)^{6-}$	$(\text{CoO}_4)^{5-}$
阳离子	1.48	2.02	1.28	1.78
阴离子	-1.91	-1.84	-1.82	-1.69
电离度(%)	74.0	67.3	64.0	59.3

四、光学跃迁与吸收光谱

光学跃迁的能量对于电荷转移跃迁直接从单电子本征值估算得到,对于晶场跃迁则通过过渡态计算得到.表 4 和表 5 分别列出 $(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{6+}$, $(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{5+}$ 和 $(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{4+}$ 和 $(\text{CoO}_6)^{10-}$, $(\text{CoO}_6)^{9-}$, $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CoO}_4)^{5-}$ 的电荷转移跃迁能量的计算值.表 6 列出 $(\text{CoO}_6)^{10-}$, $(\text{CoO}_6)^{9-}$, $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CoO}_4)^{5-}$ 的晶场跃迁能量的计算值.所选的光谱项是 Tanabe 和 Sugano^[12]图中的较低能量者.

现在我们讨论组分和热处理对未掺杂和掺钽 YSZ 的吸收光谱的影响,并将我们的计算结果与实验结果(文献[2]的图 2 和图 3)比较.在未掺杂 YSZ 中, Y^{3+} 取代 Zr^{4+} 生成二价氧空位 Vo^{2+} ,使得晶体的吸收边不对应于带隙的宽度,而对应于空位 Vo^{2+} 的局域态相对于价带的位置.真空退火后,剩余电子填充了氧空位 Vo^{2+} 的局域态.换言之,剩余电子通过电荷转移,将 Vo^{2+} 还原为 Vo^+ 和 Vo .于是吸收边将对应于氧空位 Vo^+ 和 Vo 的局域态相对于价带的位置.表 4 列出空位中心的电荷跃迁能量的计算值与实验值.根据计算结果,真空退火对吸收边的影响是使后者向短波长方向移动,这与文献[2]的图 2 中所示的实验结果一致.

表 4 $(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{6+}$, $(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{5+}$ 和 $(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{4+}$ 的电荷转移跃迁能量 $(\text{eV})^{-1}$

簇	$(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{6+}$	$(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{5+}$	$(\text{VoO}_6\text{Zr}_4)^{4+}$
跃迁	$2e \rightarrow 3a_1$	$2e \rightarrow 4a_1$	$2e \rightarrow 4a_1$
计算值	4.04	5.77	5.47
实验值 ^[2]			5.0

表 5 $(\text{CoO}_6)^{10-}$, $(\text{CoO}_6)^{9-}$, $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CoO}_4)^{5-}$ 的电荷转移跃迁能量 $(\text{eV})^{-1}$

簇	$(\text{CoO}_6)^{10-}$	$(\text{CoO}_6)^{9-}$	$(\text{CoO}_4)^{6-}$	$(\text{CoO}_4)^{5-}$
跃迁	$3a_{2u} \downarrow \rightarrow 5e_g \downarrow$	$3a_{2u} \downarrow \rightarrow 5e_g \downarrow$	$1t_1 \downarrow \rightarrow 4t_2 \downarrow$	$1t_1 \downarrow \rightarrow 4t_2 \downarrow$
计算值	3.53	2.67	4.12	1.92
实验值 ^[2]	4.13	3.44	4.43	2.49

在掺钽的 YSZ 中,在较低的氧化钇浓度($y=0.15$)下,由于氧空位的存在, Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子主要是在 6 配位中,而在较高的氧化钇浓度($y=0.55$)下,由于氧空位的浓度增大, Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子主要是在 4 配位中.在这两种情形中,由于 Co^{3+} 离子的电荷转移能量较低,晶体的吸收边对应于 Co^{3+} 离子的电荷转移跃迁.退火后, Co^{3+} 离子还原为 Co^{2+} 离子,于是吸收边对应于 Co^{2+} 离子的电荷转移跃迁.表 5 列出杂质中心的电荷转移跃迁能

量的计算值与实验值(文献[2]的图 3),两者一致.

表 6 $(\text{CoO}_6)^{10-}$, $(\text{CoO}_6)^{9-}$, $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CoO}_4)^{5-}$ 的晶场跃迁能量(eV) $^{-1}$

簇	组 态	光谱项	光谱项	跃迁	计算值	实验值 ^[2]
$(\text{CoO}_6)^{10-}$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$^4T_{1g}$	4E_g		0.00	
	$t_{2g}^5 e_g^2$	$^4T_{1g}$	$^4A_{2g}$	$4a_{1g} \downarrow \rightarrow 5e_g \downarrow$	0.470	
	$t_{2g}^4 e_g^3$	$^4T_{2g}$	4E_g	$5e_g \downarrow \rightarrow 6e_g \downarrow$	1.23	0.991
	$t_{2g}^4 e_g^3$	$^4T_{1g}$	$^4A_{2g}$	$4a_{1g} \downarrow \rightarrow 6e_g \downarrow$	1.70	2.25
	$t_{2g}^3 e_g^4$	$^4A_{2g}$	$^4A_{2g}$	$5e_g \downarrow \rightarrow 6e_g \downarrow, 4a_{1g} \downarrow \rightarrow 6e_g \downarrow$	2.90	2.48
	$t_{2g}^3 e_g^4$	$^2T_{1g}, ^2T_{2g}$	2E_g	$6e_g \uparrow \rightarrow 5e_g \downarrow$	0.703	
	$t_{2g}^3 e_g^4$	$^2T_{1g}, ^2T_{2g}$	2E_g	$6e_g \uparrow \rightarrow 6e_g \downarrow$	1.92	2.06
$(\text{CoO}_6)^{9-}$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$^5T_{2g}$	5E_g		0.00	
	$t_{2g}^4 e_g^2$	$^5T_{2g}$	$^5A_{1g}$	$4a_{1g} \downarrow \rightarrow 5e_g \downarrow$	0.418	
	$t_{2g}^3 e_g^3$	5E_g	5E_g	$4a_{1g} \downarrow \rightarrow 6e_g \downarrow$	1.33	
	$t_{2g}^3 e_g^3$	$^3T_{1g}, ^3T_{2g}$	$^3A_{2g}$	$6e_g \uparrow \rightarrow t_{2g} \downarrow$	1.20	
$(\text{CoO}_4)^{6-}$	$t_{2g}^3 e_g^4$	$^4A_{2g}$	4A_2		0.00	
	$t_{2g}^3 e_g^3$	$^4T_{2g}$	4T_2	$2e \downarrow \rightarrow 4t_2 \downarrow$	0.513	0.596
	$t_{2g}^3 e_g^3$	$^4T_{1g}$	4T_1	$2e \downarrow \rightarrow 4t_2 \downarrow, 2e \downarrow \rightarrow 4t_2 \downarrow$	1.05	
	$t_{2g}^2 e_g^4$	$^2T_{2g}$	2T_2	$4t_2 \uparrow \rightarrow 4t_2 \downarrow$	1.88	1.77
$(\text{CoO}_4)^{5-}$	$t_{2g}^3 e_g^3$	5E_g	5E		0.00	
	$t_{2g}^3 e_g^3$	$^5T_{2g}$	5T_2	$2e \downarrow \rightarrow 4t_2 \downarrow$	0.597	
	$t_{2g}^2 e_g^4$	$^3T_{1g}$	3T_1	$4t_2 \uparrow \rightarrow 2e \downarrow$	1.30	1.03

表 6 列出杂质中心的晶场跃迁能量的计算值与实验值. 由于 X_α 方法的局限性, 只能标识某些吸收带. 在 $y=0.15$ 时, 吸收光谱中主要是 6 配位的 Co^{2+} 离子的吸收带, 文献 [2] 的图 3 中峰值在 500, 550, 600 和 1250nm 处的吸收带被分别标识为表 6 中 $(\text{CoO}_6)^{10-}$ 的相应跃迁. 在 $y=0.55$ 时, 吸收光谱中主要是 4 配位的 Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子的吸收带. 被标识为 Co^{3+} 离子的 $^5E \rightarrow ^3T_1$ 跃迁的、峰值在 $1.2\mu\text{m}$ 处的吸收带由于 Co^{3+} 离子浓度的增大而增强. 退火后, 由于 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} 离子, 峰值在 $1.2\mu\text{m}$ 处的吸收带消失, 而 Co^{2+} 的吸收带增强. 峰值在 700 和 2080nm 处的吸收带被标识为表 6 中 $(\text{CoO}_4)^{6-}$ 的相应跃迁.

五、结 语

本文用 DV- X_α 方法计算了 YSZ 晶体中氧空位和二价和三价钴杂质离子的电子结构. 在一级近邻近似下用各种簇模拟氧空位的不同组态和钴离子的不同配位. 获得了各种簇的单电子本征值与电荷分布, 以及光学跃迁的能量, 并将计算值与实验值作了比较. 结果表明, 我们的计算能较满意地解释晶体的组分和热处理对其吸收光谱的影响.

[1] M. Kunz, H. Kretschmann, W. Assmus, C. Klingshirn, *J. Luminescence*, **37**(1987), 123.

[2] V. I. Aleksandrov *et al.*, *Fiz. Tverad. Tela.*, **26** (1984), 1313.

[3] F. W. Averill, D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **59**(1973), 6412.

[4] L. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* Vol. 6, P. O. Löwdin ed. (Academic Press, New York, 1972), p. 1.

[5] V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, V. M. Tatarintsev, *Current Topics in Materials Science* Vol.

- 1, K. Kalids ed. (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1978), p. 421.
- [6] S. Choi, T. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1474.
- [7] Y. Qiu, X. Tang, J. Zhu, *Z. Phys. B: Condensed Matter*, **78**(1990), 271.
- [8] Y. Qiu, *J. Phys. ; Condensed Matter*, **3**(1991), 4877.
- [9] K. Schwarz, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 2466.
- [10] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**(1955), 1833.
- [11] M. Morinaga, H. Adachi, M. Tsukada, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**(1983), 301.
- [12] T. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**(1954), 766.

ELECTRONIC STRUCTURES OF VACANCIES AND IMPURITIES IN CUBIC YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA CRYSTALS

QIU YUAN-WU ZHANG BO

Pohl Institute, Tongji University, Shanghai 200092

LIU JIAN-CHENG

Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 200050

(Received 7 September 1992; revised manuscript received 11 November 1992)

ABSTRACT

The electronic structures of oxygen vacancies and substitutional divalent and trivalent cobalt ions in cubic yttria stabilized zirconia crystals were calculated by the discrete-variational (DV)- X_α method. Various clusters account for different configurations of the oxygen vacancies and different coordinations of the cobalt ions. The oneelectron eigenvalues and charge distributions of the clusters were given.

The energies of optical transitions were obtained by transition-state calculations, and compared with available experimental date. The effects of composition and thermal processing on the absorption spectra of the crystal are discussed.

PACC: 7100;3120H; 7170C;7155